

Cu-Mn 혼합산화물 상에서 일산화탄소의 저온산화반응

조경호, 박정현, 신채호*

충북대학교 화학공학과
361-763 충북 청주시 흥덕구 성봉로 410

(2010년 5월 27일 접수; 2010년 6월 18일 수정본 접수; 2010년 6월 21일 채택)

Low Temperature CO Oxidation over Cu-Mn Mixed Oxides

Kyong Ho Cho, Jung-Hyun Park, and Chae-Ho Shin*

Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University,
410 Seongbong-ro, Heungduk-gu, Cheongju, Chungbuk 361-763, Korea

(Received for review May 27, 2010; Revision received June 18, 2010; Accepted June 21, 2010)

요 약

서로 다른 몰비의 Cu-Mn 혼합산화물을 공침법으로 제조하여 30°C에서 CO 산화반응을 수행하였다. 제조된 촉매는 CO 산화반응에서 반응 활성과 연관시키기 위하여 XRD, N₂ 흡착 및 탈착, XPS, H₂-TPR 등의 특성분석을 수행하였다. 제조된 촉매의 질소흡착 등온곡선은 4형태로 7-20 nm크기의 세공이 존재하며, Mn의 함량이 증가함에 따라 BET 표면적은 17에서 205 m²·g⁻¹으로 증가하였다. XPS 분석으로 Cu-Mn 혼합산화물 상의 Cu는 주성분이 2+의 산화상태임을 확인하였고, Mn은 +3과 +4의 산화 상태를 나타냈다. Cu-Mn 촉매의 함량 및 비율에 따른 최적 활성을 실험 조사한 결과, 30°C의 반응온도에서 Cu/(Cu+Mn)의 몰비가 0.5일 때 가장 좋은 활성을 나타냈으며, 이를 기준으로 화산형 형태의 반응 곡선을 나타냈다. 수분 존재하의 CO 산화반응은 활성점에 수분과 CO의 경쟁흡착으로 촉매의 활성을 감소시켰으며 최종적으로는 활성금속 성분과 하이드록실 그룹을 형성하였기 때문이다.

주제어 : 저온 CO 산화반응, Cu-Mn 혼합산화물, Cu(OH)₂, 산화-환원, XPS, H₂-TPR

Abstract: The Cu-Mn mixed oxide catalysts with different molar ratios of Cu/(Cu+Mn) prepared by co-precipitation method have been investigated in CO oxidation at 30°C. The catalysts used in this study were characterized by X-ray Diffraction (XRD), N₂ sorption, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and H₂-temperature programmed reduction (H₂-TPR) to correlate with catalytic activities in CO oxidation. The N₂ adsorption-desorption isotherms of Cu-Mn mixed oxide catalysts showed a type 4 having pore range of 7-20 nm and BET surface area was increased from 17 to 205 m²·g⁻¹ with increasing of Mn content. The XPS analysis showed the surface oxidation state of Cu and Mn represented Cu²⁺ and the mixture of Mn³⁺ and Mn⁴⁺, respectively. Among the catalysts studied here, Cu/(Cu+Mn) = 0.5 catalyst showed the highest activity at 30°C in CO oxidation and the catalytic activity showed a typical volcano-shape curve with respect to Cu/(Cu+Mn) molar ratios. The water vapor showed a prohibiting effect on the efficiency of the catalyst which is due to the competitive adsorption of carbon monoxide on the active sites of catalyst surface and finally the formation of hydroxyl group with active metals.

Keywords : Low temperature CO oxidation, Cu-Mn mixed oxide, Cu(OH)₂, Redox, XPS, H₂-TPR

* To whom correspondence should be addressed.
E-mail: chshin@chungbuk.ac.kr

1. 서 론

일산화탄소의 산화반응은 고 순도 수소제조, 배가스의 일산화탄소 제거, 연료전지의 공급 가스, 일산화탄소 가스 센서 등 다양한 분야에 적용되는 중요한 공정이다. 일산화탄소 산화 반응에 Pt, Pd, Rh 등의 귀금속이 Al_2O_3 , SiO_2 등의 지지체에 담지된 귀금속 촉매류가 많이 연구되었다[1-4]. 이들 촉매 상에서 일산화탄소 산화반응은 우수한 촉매 활성을 보이지만, 귀금속들의 높은 가격, 고온에서의 소결현상, 일정온도 이상에서의 활성을 보이는 점 등의 문제점을 가지고 있다[5]. 또한 근래에 하 루타 등[6]에 의해 2-3 nm 크기의 금 입자가 TiO_2 에 지지된 촉매 상에서 저온일산화탄소 산화 반응에 대한 연구가 발표된 이후 금 촉매 및 저온일산화탄소 산화에 대한 관심이 높아졌다. 그러나 금 촉매도 귀금속 촉매로서 다른 귀금속류 촉매가 갖는 문제점을 가지고 있다. 이에 반해 전이금속산화물 촉매는 비교적 저가로 우수한 활성을 가지고 있어 다양한 촉매반응에 널리 이용되고 있다. 전이금속촉매들 중 구리와 망간은 산화반응에 좋은 활성을 갖는 금속들로 알려져 있으며, 구리를 근간으로 한 산화물 촉매는 탈수소화 반응, 산화 공정 등에 다양하게 사용되어 왔다[7-9]. 또한 구리산화물은 금속표면적당 반응활성이 백금과 유사하다고 보고되었다. 망간산화물은 MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , MnO 등의 다양한 상이 존재하며, 결정격자에 산소저장능력을 가지고 있다. 다양한 상이 존재하기 때문에 망간은 환원제($Mn^{2+} + e^- \rightarrow Mn^{3+} + e^- \rightarrow Mn^{4+}$) 역할 또는 산화제($Mn^{4+} + e^- \rightarrow Mn^{3+} + e^- \rightarrow Mn^{2+}$) 역할을 할 수 있으며[10], 질소산화물류의 환원 또는 분해반응과 휘발성 유기화합물의 완전산화 반응에 높은 활성을 보인다[11,12]. 또한 구리, 망간산화물을 지지체로서의 사용 시 두 물질간의 상호작용에 의해 스피넬구조를 형성하여 촉매로서 새로운 성질을 형성한다. 두 전이금속간의 화학적 결합은 촉매 합성 방법, 소성온도 등의 변수에 따라 산화물-산화물과 산화물-지지체 사이의 상호작용 등의 성질이 달라진다. 예로, 구리-망간 혼합산화물은 합성방법, 침전시간과 활성화온도에 따라 뚜렷한 반응성 차이를 보인다. 500°C 이하의 온도에서 소성하면 무정형 상을 보이는 Hopcalite 촉매로 일산화탄소 산화반응에 우수한 활성을 보인다. 그러나 500°C 이상의 온도에서 소성하게 되면 무정형의 상에서 Mn_2O_3 가 포함되어 있는 $CuMn_2O_4$ 의 상으로 상전이가 되면서 촉매활성이 감소한다고 보고되었다. 그러나 Hutching 등[13]은 공침법으로 제조한 Cu-Mn 촉매상에서 일산화탄소 산화반응에 대하여 Mn_2O_3 가 포함된 불완전한 $Mn_{1.5}Cu_{1.5}O_4$ 스피넬구조를 갖는 촉매가 상온 일산화탄소 산화반응에서 CuO를 포함한 스피넬 촉매보다 좋은 활성을 보인다고 보고하였다.

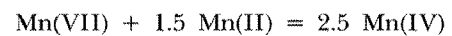
구리를 포함한 Hopcalite 형태의 촉매상에서 일산화탄소 촉매적 산화반응은 1920년대부터 연구되었고, 많은 문헌에 보고되었으며 현재 상업적으로 많이 사용하고 있다. 그러나 Hopcalite 형태의 상업용 촉매는 특정 조건에서만 우수한 활성을 보이는 단점이 있다. Spassova[17]는 무정형의 스피넬 구조를 갖는 구리-망간 산화물 촉매가 CO-NO, CO-NO- O_2 반응가스에서 우수한 촉매활성을 보인다고 보고하였다. 그러나, 500

°C 이상의 온도에서 소성하게 되면 무정형의 상에서 Mn_2O_3 이 포함되어 있는 $CuMn_2O_4$ 의 상으로 상전이가 되면서 촉매 활성이 감소한다고 보고하였다. 혼합산화물 촉매의 제조방법, pH, 소성온도에 따라 다양한 상이 존재하고 반응성이 달라지므로 적절한 촉매 제조방법의 선택이 중요함을 알 수 있다. 이에 본 연구에서는 CO 산화 반응조건에서도 우수한 활성을 보이며, 합성이 간단한 Cu-Mn 촉매를 제조하여 CO 산화반응에 적용하였다. 본 연구에서 촉매로 사용한 Cu-Mn 촉매에서 사용된 용액의 Cu/(Cu+Mn)의 비를 0.75, 0.50, 0.25로 변화시켜 공침법으로 제조한 촉매와 순수한 CuO, MnO_2 의 촉매활성을 30°C에서의 저온 일산화탄소 산화 반응으로 비교 평가하였다. Cu-Mn 혼합산화물 촉매의 물리·화학적 특성을 알아보기 위해 X-선 회절 분석(X-ray Diffraction, XRD), 질소흡·탈착 분석, 광전자분광기 분석(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS), 유도플라즈마분광분석·원자흡수분광분석(Inductively-Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy, ICP-AES), 수소-승온 환원법(H_2 -Temperature Programmed Reduction, H_2 -TPR) 등의 특성분석을 수행하였다.

2. 실험

2.1. 촉매 제조

본 연구에 사용된 Cu-Mn 혼합산화물 촉매는 Cu/(Cu+Mn)의 물비가 0.75, 0.50, 0.25인 촉매와 순수한 CuO, MnO_2 이다. Cu-Mn 혼합산화물 촉매는 과망간산칼륨($KMnO_4$, JUNSEI), 망간아세테이트($Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$, JUNSEI)와 아세트산구리($Cu(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, JUNSEI)를 사용하여 상온에서 공침법으로 제조하였다. 원하는 양의 과망간산칼륨(A)과 아세트산망간(B)을 각각 증류수에 넣어 완전히 용해 되도록 30분 동안 교반 시켰다. (A)의 용액을 (B)에 조금씩 떨어뜨리면서 6시간 동안 교반하였다[14,15]. MnO_2 의 형성은 다음의 반응식으로 진행된다.



(A)용액의 초기 pH는 4.1이고 (B) 용액을 넣으면서 pH가 3.5로 낮아졌다가 6시간 후의 pH는 4.0으로 변화하였다. 망간 용액을 교반 후, 원하는 양만큼의 아세트산구리 수용액을 조금씩 떨어뜨리면서 2 시간 동안 더 교반하였다. 일차로 침전 상태의 망간침전물에 구리 이온을 적절히 침적시키기 위하여 염기성 침전제를 사용하지 않았다. 교반 후 여과된 침전물은 충분히 증류수로 세척 후 110°C에서 12 시간 건조하였고, 2 °C/min의 승온 속도로 300°C에서 2시간 공기를 흘려주면서 소성하였다. 순수한 CuO는 pH 4에서 침전이 일어나지 않아 1 M KOH 수용액을 사용하여 pH 7로 제조하였다.

2.2. 촉매 특성분석

제조된 촉매의 결정성을 살펴보기 위해 Siemens D-5005 기기를 사용하여 XRD 분석을 하였다. 이 때 사용한 전압과 전류

는 30 mA, 50 kV이고, 0.12 degree min⁻¹의 주사 속도, 2θ = 10-80°의 범위에서 측정하였다. 제조된 촉매의 비표면적 및 총 기공부피는 액체질소 온도 하에서 질소흡착으로 Micromeritics사의 ASAP 2020을 사용하였다. P/P₀ = 0.05~0.2 범위 내에서 측정된 값으로 비표면적을 구하였다. 총 기공부피는 P/P₀ = 0.995에서의 흡착량으로 계산하였다. 제조된 촉매의 원소에 따른 구성비를 알아보기 위해 ICP-AES(Jarrell-Ash Polyscan 61E)를 이용하여 분석하였다. 또한 Cu-Mn 혼합산화물의 환원 정도를 알아보기 위해 질량분석기(Pfeiffer, QMS200)를 사용하여 H₂-TPR을 수행하였다. 0.1g의 촉매를 승온 속도 10 °C/min으로 상온에서 300°C까지 온도를 올린 후 헬륨으로 300°C에서 1시간 동안 전처리하였다. 온도를 상온으로 내린 다음, 5% H₂/Ar을 50 cm³/min으로 흘려주면서 상온에서 700 °C까지 10 °C/min으로 승온시키며 수소 소모 정도를 측정하였다. 산화물의 원소구성비와 화학적 결합 상태를 알아보기 위해 XPS(VG Science, ESCALAB 210, MgKα X-ray source = 1253.6 eV) 분석을 하였고, C 1s = 284.6 eV를 기준으로 사용하였다. 분석 시 분석실의 압력은 10⁻⁸ torr 이하를 유지하였다. 표면의 원소 분석은 피크의 면적과 제공된 원소의 요소 값으로 계산하였고, 벌크 원소분석결과와 구성비와 비교하였다.

2.3. CO 분해반응 실험방법

CO 산화반응은 내부 직경 12 mm인 U자 모양의 석영 고정층 반응기로 상압 하에서 실시하였다. 반응 전에 제조된 Cu-Mn 혼합산화물촉매 0.2 g을 석영 반응기에 충전시키고 N₂ (150 cm³/min) 분위기 하에서 2 °C/min의 속도로 300°C까지 상승시키고, 1시간 동안 유지한 후 5 °C/min의 냉각속도로 30°C까지 냉각하였다. 일산화탄소의 산화 반응은 30°C에서 등온반응으로 수행하였다. 반응 조건으로는 CO/O₂/N₂의 비를 0.5/20/79.5의 몰비로 하여 CO의 농도를 0.5 vol.%로 고정하였고 총 유량 150 cm³/min로 유지하였다. 이때 기체 유량속도(Gas Hourly Space velocity, GHSV)는 90,000 cm³·g cat.⁻¹·h⁻¹으로 계산되었다. 또한 수분의 영향을 관찰하기 위해 물이 충전되어 있는 포화기를 사용하여 용적비로 1 또는 3%의 수분을 반응기로 공급하였다. CO, O₂와 N₂는 유량 조절기(Mass Flow Controller, Brooks 5820 E MFC)를 이용하여 반응 장치에 주입하였고, 반응 후 CO 농도는 IR 시스템이 구축되어 있는 CO 분석기(Teledyne Model 7600)로 실시간 분석을 진행하였다. CO 전환율은 반응된 CO 농도를 공급된 CO 농도로 나누어 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 특성분석

공침법으로 제조한 Cu-Mn 혼합산화물의 물리화학적 특성을 알아보기 위해 XRD, N₂ 흡·탈착, H₂-TPR 실험, ICP-AES, XPS 분석을 수행하였다.

본 연구에서 사용한 Cu-Mn 혼합산화물의 XRD 분석 결과를 Figure 1에 나타냈다. 순수한 Cu 상에서 나타나는 CuO를 제

Table 1. Textural properties of Cu-Mn mixed oxides with a different Cu/(Cu+Mn) molar ratio used in this study and their CO oxidation activities

Cu/(Cu+Mn) molar ratio		SBET (m ² g ⁻¹)	Pore volume (cm ³ g ⁻¹)	Average pore diameter (nm)	CO conv. (%) ^c
Solution ^a	EA ^b				
1.00	1.00	17	0.086	20.7	1.9
0.75	0.29	129	0.226	7.0	85.5
0.50	0.23	205	0.561	10.9	97.1
0.25	0.18	205	0.408	8.0	78.4
0.00	0.00	204	0.398	7.8	23.4

^a Solution composition used to prepare Cu-Mn mixed oxide catalysts.

^b Bulk composition determined using ICP-AES analysis.

^c Conversion at 2 h time on stream, reaction conditions: 30°C, 90,000 cm³·g cat.⁻¹·h⁻¹ GHSV, 0.5 vol.% CO and 20 vol.% O₂ in feed.

외하고는 모두 비정형 상태의 XRD 형태를 보여 주고 있다. 일반적으로 존재 가능한 망간산화물은 MnO₂, Mn₂O₃, Mn₃O₄, MnO으로 저온에서 안정한 MnO₂는 500°C 근처에서의 소성처리만으로도 쉽게 Mn₂O₃상으로 환원처리된다[17]. XRD 분석으로 뚜렷한 상의 구분이 어렵지만, Cu-Mn의 화학적 결합에 의해 미완성의 스피넬구조의 형성은 가능하다. Cu-Mn 복합산화물의 XRD 특성 피크는 관찰되지 않았지만 Cu/(Cu+Mn)의 몰비가 커질수록 2θ = 37°의 봉우리가 저각쪽으로 움직이는 것을 알 수 있었다. 이는 고체상태의 격자상수 값이 증가하는 것으로, 촉매 격자의 부피가 Cu 함량의 증가와 함께 증가하는 것이라 할 수 있다. Mn²⁺가의 이온반경은 0.67Å(3+는 0.58Å, 4+는 0.53Å임.)이고, Cu²⁺가의 이온반경은 0.73Å으로, 미충족된 스피넬구조를 형성하면서 Cu²⁺이온이 Mn의 이온 격자사이로 들어가면서 격자 부피가 증가하여 피크가 저각으로 이동하는 것이라 할 수 있다[16].

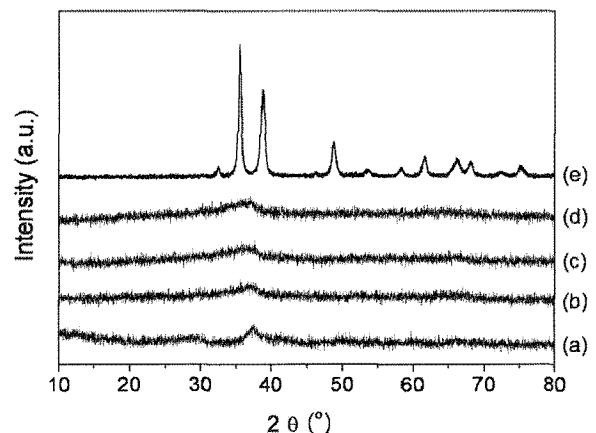


Figure 1. Powder XRD patterns of Cu-Mn mixed oxide with different Cu/(Cu+Mn) molar ratios: (a) MnO₂, (b) Cu/(Cu+Mn) = 0.25, (c) 0.50, (d) 0.75, and (e) CuO. Cu-Mn mixed oxide catalysts were calcined at 300°C for 2 h under air flow.

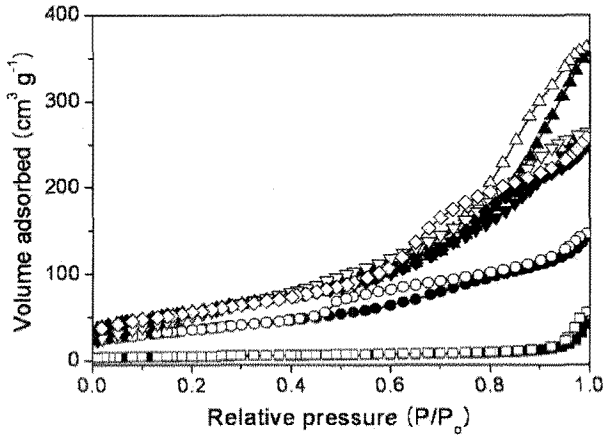


Figure 2. N_2 adsorption-desorption isotherms of Cu-Mn mixed oxide catalysts with different Cu/(Cu+Mn) molar ratios: ($\blacklozenge, \blacklozenge$) MnO_2 , ($\blacktriangledown, \blacktriangledown$) Cu/(Cu+Mn) = 0.25, ($\blacktriangle, \blacktriangle$) 0.50, (\bullet, \circ) 0.75 and (\blacksquare, \square) CuO. Closed and open symbols denote adsorption and desorption, respectively.

Table 1과 Figure 2에 혼합산화물의 비표면적 및 총 기공부피를 나타내었다. 흡·탈착 등은 곡선은 흡·탈착 곡선이 일치하지 않는 4 형태의 곡선을 보였으며, 등은 곡선으로 이루어진 제조된 촉매는 다양한 크기의 기공이 존재함을 알 수 있다. 비표면적 및 기공 부피는 Mn의 함량이 많아질수록 증가하며, Cu/(Cu+Mn)의 비가 0.5에서 각각 $205 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, $0.561 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 로 가장 큰 값을 나타내었다. Mn함량에 따라 비표면적이 증가하는 것은 공침법으로 촉매 제조 시 Mn 산화물이 중간크기의 기공을 형성하여 중기공 물질을 생성했기 때문에 비표면적 및 세공부피가 증가한 것으로 생각된다. 그러나 0.25Cu-0.75Mn, MnO_2 촉매의 경우 Mn의 함량이 증가해도 $204\text{-}205 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 로 비슷한 비표면적 값을 나타내었다. 이에 반해 기공부피는 0.5Cu-0.5Mn을 기준으로 화산형모양의 곡선을 나타내었다.

Cu-Mn 혼합산화물 촉매의 환원정도를 알아보기 위해 H_2 -TPR을 수행하였고, 그 결과를 Figure 3에 나타내었다. 순수한 CuO 산화물은 224°C 와 276°C 에서 두 개의 환원봉우리가 나타났다. 224°C 에서 나타나는 봉우리는 Cu^{2+} 가 Cu^{1+} 로 환원되는 것이고, 276°C 봉우리는 Cu^{1+} 가 Cu 금속으로 환원되는 것을 나타낸다. 일반적으로 MnO_x 상은 MnO_x 상이 형성되기 전에 Mn_2O_3 가 저온에서 Mn_3O_4 로 환원되고, Mn_3O_4 가 MnO로 환원되어 나타난다. MnO에서 Mn 금속으로의 환원은 열역학적인 이유로 1000°C 까지 온도를 높여도 나타나지 않는다[17]. 본 연구에서 사용한 순수한 MnO_x 는 190°C 에서 시작하여 390°C 까지 넓은 온도 범위에서 286°C 와 331°C 를 주 봉우리로 하여 두 단계 환원이 일어난다. Mn 산화물의 일반적인 환원과 정과 유사하게 저온에서는 Mn_2O_3 가 Mn_3O_4 로의 환원에 기인한 것이고, 고온에서는 Mn_3O_4 가 MnO로의 환원에 기인한다[18].

Cu-Mn 혼합산화물은 Cu/(Cu+Mn)의 몰비에 따라 다른 형태의 환원봉우리가 관찰되었다. 0.75Cu-0.25Mn, 0.25Cu-0.75

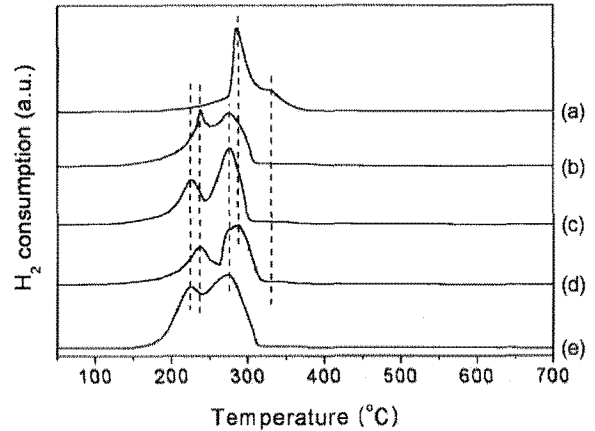


Figure 3. H_2 -TPR profiles of Cu-Mn mixed oxide with different Cu/(Cu+Mn) molar ratios: (a) MnO_2 , (b) Cu/(Cu+Mn) = 0.25, (c) 0.50, (d) 0.75, and (e) CuO.

Mn촉매는 $236, 276$, 그리고 286°C 의 온도에서 환원봉우리가 나타났다. 236°C 의 피크는 고 분산된 CuO와 관련된 봉우리이고, 276°C 의 봉우리는 벌크 CuO에 기인한 것이며, 286°C 의 봉우리는 Mn_2O_3 의 환원에 관련된 피크이다. 0.5Cu-0.5Mn촉매는 다른 몰비의 Cu-Mn촉매의 환원봉우리와 달리 순수한 CuO와 비슷한 환원 봉우리가 관찰되었다. 224°C 의 환원 봉우리는 고 분산된 CuO에 기인한 것이고, 276°C 의 환원봉우리는 벌크 CuO 관한 것이다. 0.5Cu-0.5Mn의 환원특성이 순수한 CuO의 환원특성과 비슷하게 나타난 이유는 Cu-Mn 사이의 화학반응을 통해 형성된 미완성의 스피넬구조에서 자리를 차지하지 못하고 촉매표면에 위치한 고 분산된 CuO 때문이라고 생각된다.

Cu-Mn 스피넬구조를 갖는 촉매상에서 Cu는 Mn의 환원을 증진시키는 역할을 한다고 알려져 있다[19-21]. 본 연구에서 사용된 Cu-Mn 촉매에서도 이와 비슷한 결과를 나타내었다. Cu-Mn혼합산화물의 환원봉우리가 순수한 Mn산화물보다 저온에서 나타나는 것으로 보아, Cu가 Mn의 환원을 증진시키는 것을 알 수 있다.

CO산화반응에 사용된 Cu-Mn 혼합산화물의 구성비와 화학적 결합상태를 알아보기 위해 XPS 분석을 하였고 분석결과를 Figure 4과 Table 2에 나타냈다. 기존 연구에서 $\text{Cu}^{2+} + \text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Cu}^+ + \text{Mn}^{4+}$ 의 산화-환원계의 존재는 Hopacalite 촉매의 높은 활성을 보이는 이유 중 하나라고 설명하였다[22]. 또한 상업용 Hopacalite 촉매의 활성화 및 비활성화원인에 대하여 조사한 연구에서 Cu 이온은 Cu^{2+} 에서 Cu^+ 로, Mn 이온은 Mn^{3+} 에서 Mn^{4+} 로의 산화상태의 변화가 비활성화의 원인이라고 하였다. Fortunato[23]는 정방형의 CuMn_2O_4 촉매로 전체 구성비는 동일하지만 제조방법에 따라 $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ 의 비가 다른 스피넬 구조의 Cu-Mn 산화물 촉매 제조가 가능하다고 보고하였다. 이들은 Cu^+ 이온이 많이 함유된 촉매가 활성이 우수함을 확인하였다.

망간산화물 MnO, Mn_3O_4 , Mn_2O_3 , MnO_2 등은 상에 따른 Mn 결합에너지 차이가 크지 않다. 일반적으로 결합에너지가

Table 2. Binding energies of Cu 2p, Mn 2p, and O 1s and surface atomic composition determined by quantitative XPS analysis

Cu/(Cu+Mn) molar ratio ^b	Binding energies ^a (% composition)									
	O1s(eV)				Mn _{2p3/2} (eV)				Cu ²⁺	
	O _{lattice}	O _{ad} or O _{hydroxyl}	H ₂ O	O _i / (O _i +O _h)	Mn ⁴⁺	Mn ³⁺	Mn ²⁺	Mn ⁴⁺ /Mn ³⁺	CuO	Cu(OH) ₂
CuO	529.3 (62)	530.8 (30)	532.3 (8)	0.67	-	-	-	-	933.1 (70)	935.1 (30)
0.29	529.3 (51)	530.9 (29)	532.6 (20)	0.63	641.5 (55)	643.4 (27)	645.1 (18)	2.1	933.2 (70)	935.2 (30)
0.23	529.5 (56)	531.0 (34)	532.6 (9)	0.62	641.6 (60)	643.5 (23)	645.5 (17)	2.6	933.4 (72)	935.3 (28)
0.18	529.4 (54)	530.8 (33)	532.5 (13)	0.62	641.7 (64)	643.6 (21)	645.9 (15)	3.1	933.5 (77)	935.6 (23)
MnO ₂	529.5 (51)	530.8 (37)	532.9 (12)	0.58	642.0 (71)	643.9 (19)	645.8 (10)	3.8	-	-

^a Binding energies are referenced to C 1s = 284.6 eV.
^b Bulk composition determined using ICP-AES analysis.

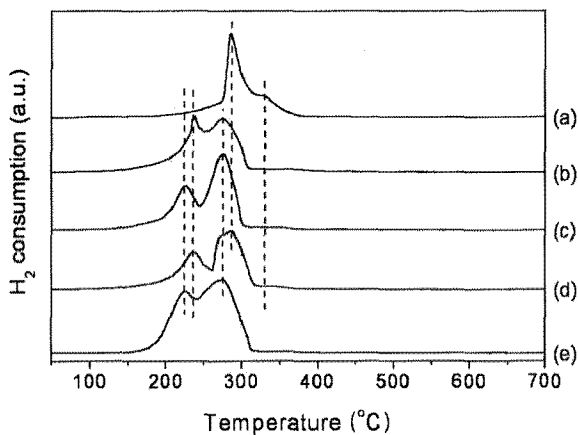


Figure 4. XP spectra of (A) Cu 2p, (B) Mn 2p, and (C) O 1s of Cu-Mn oxides with different Cu/(Cu+Mn) molar ratios. (a) MnO₂, (b) Cu/(Cu+Mn) = 0.25, (c) 0.50, (d) 0.75, and (e) CuO.

642±0.2eV 영역에서 나타나는 봉우리는 Mn⁴⁺의 이온이 존재함을 의미하며, 결합에너지가 높을 때 Mn³⁺이온이 존재함을 나타낸다[24]. 이에 본 연구에서는 실험에서 사용된 촉매의 XPS결과를 봉우리 나눔을 하였다. 몰비가 1인 순수한 MnO₂는 641.9eV에서 주 봉우리가 관찰되며, 643.8eV의 결합에너지 영역에서 봉우리가 관찰되는데 이는 Mn³⁺의 봉우리이다. Cu-Mn 혼합산화물의 Mn의 XPS봉우리는 Mn 함량이 작아지면서 주 봉우리가 낮은 결합에너지 영역으로 이동하여 641.5eV의 값을 갖는다. 이는 Mn 함량이 작아짐에 따라 산화수가 낮아졌음을 의미한다. 또한 어떤 결합에너지영역에서도 위성 피크가 관찰되지 않으므로 촉매의 표면에 Mn²⁺의 이온은 존재하지 않는다[25]. XPS 결과를 통해 Cu-Mn혼합산화물상에서 Mn은 3⁺/4⁺의 상태가 공존하는 것을 알 수 있다. 일반적으로 CuO는 933.4~933.9eV, Cu₂O는 932.1~932.5eV 영역의 결합에너지를 갖는다. Cu-Mn 촉매의 Cu의 주 봉우리인 Cu 2p_{3/2}는 933.2eV의 영역에서 나타나고, 938~946eV의 결합에너지 영역에서 강한 위성피크를 동반하는 것으로 보아 촉매의 표면에 Cu²⁺의 이온이 존재함을 알 수 있다[22].

Papavasiliou[26]는 932eV보다 작은 결합에너지 영역에서

환원된 구리종이 존재한다고 보고하였지만, Cu⁺와 Cu⁰의 값들이 비슷하기 때문에 두 이온의 차이를 구분하기 어렵다고 하였다. Auger Cu L3VV 전자의 운동에너지 분광법을 통하여 Cu-Mn 촉매상에는 Cu⁰이온이 존재하지 않으며, 1851.7과 1848.8의 계산값에 의해 Cu²⁺와 Cu⁺의 중만이 존재한다고 하였다. 혼합산화물의 O 1s 봉우리는 529.3~529.6eV 결합에너지영역에서 관찰되는데, 이는 각각 Cu, Mn 금속과 격자산소간의 결합에 의한 봉우리이다. 또한 주 봉우리를 기준으로 높은 결합에너지 영역으로 작은 봉우리가 관찰되는데, 이는 OH기 또는 촉매표면에 흡착된 수분에 기인 한 것이다[24,27,28]. XPS를 통한 표면 정량 분석과 ICP-AES를 통해 얻은 벌크의 구성비를 보면, Cu/(Cu+Mn)의 몰비가 0.25까지는 표면 및 벌크의 구성비가 균일하였지만, Cu 함량이 많아 표면 및 벌크의 구성비가 일치하지 않았다. 이는 촉매의 제조 시 pH 조절을 하지 않아 침전되지 않은 과량의 Cu이온들이 용액 속에 이온 형태로 남아 있는 것이라 할 수 있다. 본 연구에 나타나지 않았지만 침전제를 부여하여 제조한 촉매의 경우 부여하지 않은 촉매보다 활성이 낮았으며, pH가 높아짐에 따라 촉매 활성이 더 낮아져 침전제를 따로 부여하지 않고 촉매를 제조하였다.

3.2. CO 산화반응

Cu-Mn 혼합산화물상에서 CO 산화반응을 0.5%CO, 20%O₂의 반응 조건으로 30°C에서 수행하였다. 서로 다른 Cu/(Cu + Mn) 몰비를 갖는 Cu-Mn 혼합산화물상에서 CO 산화반응에 대한 촉매의 활성을 시간의 함수로 Figure 5에 나타내었다. 본 연구에서 사용된 촉매는 0.5Cu-0.5Mn > 0.75Cu-0.25Mn > 0.25Cu-0.75Mn > MnO₂ > CuO의 순으로 활성이 나타났. Cu/(Cu+Mn)의 몰비에 따라 화산형 모양의 반응성을 나타냈으며, 0.5Cu-0.5Mn, 0.75Cu-0.25Mn, 0.25Cu-0.75Mn, MnO₂, 그리고 CuO 촉매상에서 상온에서 수행한 CO의 전환율은 반응 시작 후 2시간을 기준으로 각각 97, 85, 77, 23, 2%였다. 순수한 MnO₂ 또는 CuO은 반응 초기 급격한 촉매 비활성을 보였으며, Cu-Mn의 혼합산화물은 단일상으로 존재 할 때 보다 CO산화반응에 대한 촉매 반응성이 증가하였다. 그러나 사용된 촉매는 시간이 지남에 따라 비활성 경향을 보인다. CO의 산화반응은 일반적으로 CO와 O₂가 흡착점에 해리 흡착하여 반응

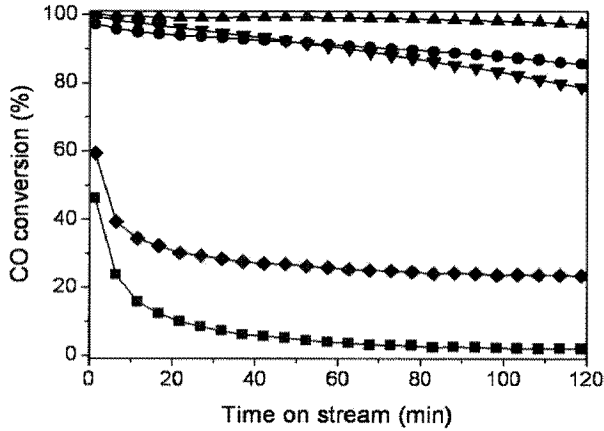


Figure 5. CO conversion in the isothermal reaction of CO as a function of reaction time over Cu-Mn mixed oxide catalysts with different Cu/(Cu+Mn) molar ratios: (◆) MnO₂, (▼) Cu/(Cu+Mn) = 0.25, (▲) 0.50, (●) 0.75 and (■) CuO. Reaction conditions: 30°C, 90,000 cm³·g cat.⁻¹·h⁻¹ GHSV, 0.5 vol.% CO and 20 vol.% O₂ in a balance of N₂.

하는 흡착반응 메커니즘을 따르는데, 본 연구는 30°C의 저온에서 반응이 진행되어 시간에 따라 활성점에 흡착된 CO 종이 완전한 탈착을 이루지 못해 촉매의 비활성을 보이는 것으로 판단된다. 0.5Cu-0.5Mn 촉매의 반응성이 순수한 산화물보다 증가한 것은 H₂-TPR에서 보듯이 저온에서 고 분산된 CuO에 의한 환원피크가 관찰되므로 활성상인 Cu가 산화물상에 나노크기로 잘 분산되어 있고, Cu²⁺와 Mn³⁺의 산환-환원계의 활발한 전자이동에 의해 순수한 산화물촉매보다 높은 반응성을 띤다고 할 수 있다. Hasegawa[16]는 중간세공의 망간산화물과 구리를 줄-겔 방법으로 제조하여 CO 산화반응에서 중간세공을 갖는 순수한 망간산화물보다 구리/망간 비율이 1/2로 혼합되어 있는 촉매가 좋은 활성을 보인다고 보고하였다. 이들은 CO-TPD와 산화-환원 특성을 통해 Cu가 Mn으로 삽입되어 상격자산소의 움직임을 증진시켜 순수 망간산화물보다 우수한 활성을 나타낸다고 해석하였다.

일반적으로 산화 반응 촉매상에 수분의 존재는 촉매의 빠른 비활성 및 선택도에 영향을 미친다고 보고되었다[29-31]. Avgourpopoulos[32]는 수소가 과량으로 존재하는 CO 산화반응에서 수분 존재 시 CO 완전산화 온도가 수분이 없을 때보다 80°C이상 고온으로 이동한다고 하였으며, 같은 수소 전환율에서 선택도가 30%이상 차이가 난다고 보고하였다. 이에 제조한 촉매상에서 수분에 대한 영향을 알아보기 위해 건조조건에서 1 또는 3%의 수분을 첨가하여 반응한 결과를 Figure 6에 나타내었다. 1 또는 3%의 수분을 첨가하였을 때, 촉매 활성이 급격하게 감소하였지만, 수분을 제거하면 다시 촉매 활성이 75% 정도까지 회복되었으나 초기 건조조건에서의 촉매활성으로 회복되지는 못하였다. 이는 수분 흡착으로 생성된 비활성상인 하이드록실 그룹의 형성에 의한 것이며 반응온도 30°C의 저온에서 수분 제거 후에도 활성상으로 회복되지 못하기 때문이다[32,33]. 수분 제거 후 건조 조건에서의 반응은 초기 건조 반응조건에서의 촉매

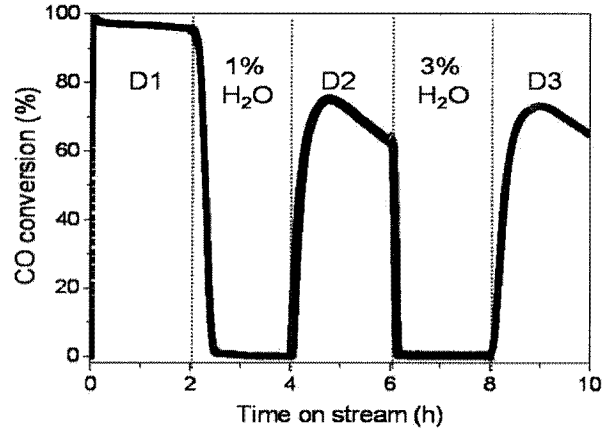


Figure 6. CO conversion in dry or wet conditions as a function of time on stream over 0.5Cu-0.5Mn mixed oxide catalyst. Reaction conditions: 30°C, 90,000 cm³·g cat.⁻¹·h⁻¹ GHSV, 0.5 vol.% CO and 20 vol.% O₂ in a balance of N₂ where 1 or 3 vol.% water vapor was repeatedly added. D1, 2, 3 means Dry conditions.

활성보다 빠른 비활성을 보였다. 수분 존재 유무에 따른 반응 결과로 보아 Cu-Mn혼합산화물 상에서 저온 CO 산화반응은 수분에 대하여 가역적으로 반응한다. 또한 이러한 경향은 다른 몰비의 Cu-Mn산화물, 순수한 MnO₂, CuO에서도 관찰되었다. 이는 반응 시 첨가된 수분이 촉매의 활성점에 일산화탄소와 경쟁적으로 흡착하여 활성점감소로 인한 비활성을 보이는 것으로 판단되며, 주활성상인 CuO가 수분 흡착으로 Cu(OH)₂가 형성되어 촉매의 비활성화가 가속된다고 할 수 있다.

4. 결 론

침전법으로 제조된 Cu-Mn 복합 산화물 촉매상에서 30°C의 저온 일산화탄소 완전산화 반응을 수행하였다. 복합 산화물은 X-선 분석으로는 정확한 상을 구별할 수 없었지만, 미완성의 스피넬구조를 형성하고 있는 것으로 사료된다. XPS 분석을 통해 Cu-Mn 복합 산화물의 Cu는 Cu²⁺로 존재하고, Mn은 Mn³⁺와 Mn⁴⁺상태임을 확인 하였다. 저온 일산화탄소 산화 반응에 가장 적합한 촉매의 비율은 Cu/(Cu+Mn)의 비가 0.5일 때이며, 0.5를 기준으로 화산형 모양의 반응 곡선을 나타냈다. 수분의 첨가로 인해 일산화탄소 제거 효율은 시간이 경과함에 따라 급격한 활성 감소를 보였다. 이는 반응 시 첨가된 수분이 촉매의 활성점에 일산화탄소와 경쟁적으로 흡착하여 활성점이 감소하였기 때문이다. 수분 제거 후에는 초기의 반응 활성의 75%까지 촉매의 활성이 회복되었지만 30°C의 저온 처리로 인해 수분 첨가 시 형성되었던 하이드록실 그룹의 분해가 완전하지 않았기 때문이다.

감 사

이 논문은 2008학년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구

비 지원에 의하여 수행되었습니다. 연구비를 지원해 준 충북대학교 산학협력단에 감사드립니다.

참고문헌

- Xu J., Mullins D. R., and Overbury S.H., "CO Desorption and Oxidation on CeO₂-supported Rh: Evidence for Two Types of Rh Sites," *J. Catal.*, **243**(1), 158-164 (2006).
- Wang F., and Lu G., "High performance Rare Earth Oxides LnO_x (Ln = La, Ce, Nd, Sm and Dy)-Modified Pt/SiO₂ Catalysts for CO Oxidation in the Presence of H₂," *J. Power Sources*, **181**(1), 120-126 (2008).
- Xua G., and Zhang Z.-G., "Preferential CO Oxidation on Ru/Al₂O₃ Catalyst: An Investigation by Considering the Simultaneously Involved Methanation," *J. Power Sources*, **157**(1), 64-77 (2006).
- van Giezen J.C., van den Berg F.R., Kleinen J.L., van Dillen A.J., and Geus J.W., "The Effect of Water on the Activity of Supported Palladium Catalysts in the Catalytic Combustion of Methane," *Catal. Today*, **47**(1-4), 287-293 (1999).
- Wang F., and Lu G., "Hydrogen Feed Gas Purification over Bimetallic Cu-Pd Catalysts—Effects of Copper Precursors on CO oxidation," *Inter. J. Hydrogen. Energ.*, 2010, in press.
- Haruta M., Yamada N., Kobayashi T., and Iijima S., "Gold Catalysts prepared by Coprecipitation for Low-Temperature Oxidation of Hydrogen and of Carbon Monoxide," *J. Catal.*, **115**(2), 301-309 (1989).
- Hasegawa Y.-I., Maki R.-U., Sano M., and Miyake T., "Preferential Oxidation of CO on Copper-containing Manganese Oxides," *Appl. Catal. A: Gen.*, **371**(1-2), 67-72 (2009).
- Morales M.R., Barbero B.P., and Cadus L.E., "Evaluation and Characterization of Mn-Cu Mixed Oxide Catalysts for Ethanol Total Oxidation: Influence of Copper Content," *Fuel*, **87**(7), 1177-1186 (2008).
- Mai H., Mengfei L., and Ping F., "Characterization of CuO Species and Thermal Solid-Solid Interaction in CuO/CeO₂-Al₂O₃ Catalyst by In-Situ XRD, Raman Spectroscopy and TPR," *J. Rare Earths*, **24**(2), 188-192 (2006).
- Craciun R., Nentwick B., Hadjiivanov K., and Knozinger H., "Structure and Redox Properties of MnO_x/Yttrium-stabilized Zirconia (YSZ) Catalyst and its used in CO and CH₄ Oxidation," *Appl. Catal. A: Gen.*, **243**(1), 67-79 (2003).
- Xingyi W., Qian K., and Dao L., "Catalytic Combustion of Chlorobenzene over MnO_x-CeO₂ mixed Oxide Catalysts," *Appl. Catal. B: Environ.*, **86**(3-4), 166-175 (2009).
- Tang X., Li Y., Huang X., Xu Y., Zhu H., Wang J., and Shen W., "MnO_x-CeO₂ Mixed Oxide Catalysts for Complete Oxidation of Formaldehyde: Effect of Preparation Method and Calcination Temperature," *Appl. Catal. B: Environ.*, **62**(3-4), 265-273 (2006).
- Hutchings G.J., Mirzaei A.A., Joyner R.W., Siddiqui M.R.H., and Taylor S.H., "Effect of Preparation Conditions on the Catalytic Performance of Copper Manganese Oxide Catalysts for CO Oxidation," *Appl. Catal. A: Gen.*, **166**(1), 143-152 (1998).
- Lee H.Y., Manivannan, V., and Goodenough, J.B., "Supercapacitor Behavior with KCl Electrolyte," *J. Solid State Chem.*, **144**(1), 220-223 (1999).
- Lee H.Y., V. Manivannan, and Goodenough, J.B., "Electrochemical Capacitors with KCl Electrolyte," *C. R. Acad. Sci. Paris, t. 2, SCrie II c*, p. 565-577 (1999).
- Hasegawa Y., Fukumoto K., Ishima T., Yamamoto H., Sano M., and Miyake T., "Preparation of Copper-containing Mesoporous Manganese Oxides and their Catalytic Performance for CO Oxidation," *Appl. Catal. B: Environ.*, **89**(3-4), 420-424 (2009).
- PalDey S., Gedevanishvili S., Zhang W., and Rasouli F., "Evaluation of a Spinel Based Pigment System as a CO Oxidation Catalyst," *Appl. Catal. B: Environ.*, **56**(3), 241-250 (2005).
- Xu R., Wang X., Wang D., Zhou K., and Li Y., "Surface Structure Effects in Nanocrystal MnO₂ and Ag/MnO₂ Catalytic Oxidation of CO," *J. Catal.*, **237**(2), 426-430 (2006).
- Morales M.R., Barbero B.P., and Cadus L.E., "Total Oxidation of Ethanol and Propane over Mn-Cu Mixed Oxide Catalysts," *Appl. Catal. B: Environ.*, **67**(3-4), 229-236 (2006).
- Reddy A.S., and Gopinath C.S., C. S., "Selective Ortho-Methylation of Phenol with Methanol over Copper Manganese Mixed-Oxide Spinel Catalysts," *J. Catal.*, **243**(2), 278-291 (2006).
- Tanaka Y., Utaka T., Kikuchi R., Takeguchi T., Sasaki K., and Eguchi K., "Water Gas Shift Reaction for the Reformed Fuels over Cu/MnO Catalysts Prepared via Spinel-type Oxide," *J. Catal.*, **215**(2), 271-278 (2003).
- Kramer M., Schmidt T., Stowe K., and Maier W.F., "Structural and Catalytic Aspects of Sol-Gel Derived Copper Manganese Oxides as Low-temperature CO Oxidation Catalyst," *Appl. Catal. A: Gen.*, **302**(2), 257-263 (2006).
- Fortunato G., Oswald H. R., and Reller A., "Spinel-type Oxide Catalysts for Low Temperature CO Oxidation Generated by Use of an Ultrasonic Aerosol Pyrolysis Process," *J. Mater. Chem.*, **11**(3), 905-911 (2001).
- Hamoudi S., Larachi F., Adnot A., and Sayari A., "Characterization of Spent MnO₂/CeO₂ Wet Oixdation Catalyst by TPO-MS, XPS, and S-SIMS," *J. Catal.* **185**(2), 333-344 (1999) .
- Zhu J., and Gao Q., "Mesoporous MCo₂O₄ (M = Cu, Mn and Ni) Spinels: Structural Replication, Characterization and

- Catalytic Application in CO Oxidation," *Micropor. Mesopor. Mater.*, **124**(1-3), 144-152 (2009).
26. Papavasiliou, J., Avgouropoulos, G., and Ioannides, T., "Combined Steam Reforming of Methanol over Cu-Mn Spinel Oxide Catalysts," *J. Catal.*, **251**(1), 7-20 (2007).
 27. Wang L.-C., Liu Q., Huang X.-S., Liu Y.-M., Cao Y., and Fan K.-N., "Gold Nanoparticles Supported on Manganese Oxides for Low-temperature CO Oxidation," *Appl. Catal. B: Environ.*, **88**(1-2), 204-212 (2009).
 28. Zhu P., Li J., ZuO S., and Zhou R., "Preferential Oxidation Properties of CO in Excess Hydrogen over CuO-CeO₂ Catalyst prepared by Hydrothermal Method," *Appl. Sur. Sci.*, **255**(5), 2903-2909 (2009).
 29. Chen. Y.-Z., Liaw, B.-J., and Huang, C.-W., "Selective Oxidation of CO in Excess Hydrogen over CuO/Ce_xSn_{1-x}O₂ Catalysts," *Appl. Catal. A: Gen.*, **302**(2), 168-176 (2006).
 30. Lee, H. C., and Kim, D. H. "Kinetics of CO and H₂ Oxidation over CuO-CeO₂ Catalyst in H₂ Mixtures with CO₂ and H₂O," *Catal. Today*, **132**(1-4), 109-116 (2008).
 31. Wu, Z., Zhu, H., Qin, Z., Wang, H., Ding, J., Huang, L. and Wang, J., "CO Preferential Oxidation in H₂-rich Stream over a CuO/CeO₂ Catalyst with High H₂O and CO₂ tolerance," *Fuel*. 2010 in press.
 32. Avgouropoulos, G., and Ioannides, T., "Selective CO oxidation over CuO-CeO₂ Catalysts prepared via the Urea-Nitrate Combustion Method," *Appl. Catal. A: Gen.*, **244**(1), 155-167 (2003).
 33. Park, J. W., Jeong, J. H., Woon, W. L., and Rhee, Y. W., "Selective Oxidation of Carbon Monoxide in Hydrogen-Rich Stream over Cu-Ce/ γ -Al₂O₃ Catalysts promoted with Cobalt in a Fuel Processor for Proton Exchange Membrane Fuel Cells," *J. Power Sources*, **132**(1-2), 18-28 (2004).